

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 8/02	E	9062-4K		
8/12		9062-4K		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-244006

(22)出願日 平成4年(1992)8月21日

(71)出願人 000000099

石川島播磨重工業株式会社

東京都千代田区大手町2丁目2番1号

(72)発明者 久保 昌和

東京都江東区豊洲三丁目1番15号 石川島

播磨重工業株式会社技術研究所内

(72)発明者 鎌田 博之

東京都江東区豊洲三丁目1番15号 石川島

播磨重工業株式会社技術研究所内

(72)発明者 保坂 明夫

東京都江東区豊洲三丁目1番15号 石川島

播磨重工業株式会社技術研究所内

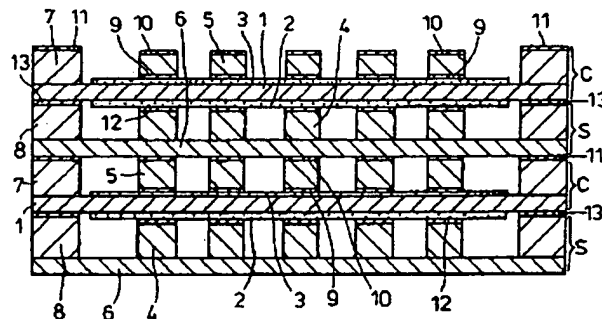
(74)代理人 弁理士 坂本 光雄

(54)【発明の名称】 固体電解質型燃料電池の製作方法

(57)【要約】

【目的】 固体電解質型燃料電池を焼成し一体焼結させて製作する。

【構成】 固体電解質板1の両面に空気極2と燃料極3を印刷により塗布する。燃料極3上に適宜間隔で塗布した第1応力緩和層としての材料9の上に燃料流路柱5を設置し且つ周辺部にマスクプレート7を取り付けて燃料流路柱付きセルCを作る。セパレータ6上に空気流路柱4を設置し、周辺部にマスクプレート8を取り付けて空気流路付きセパレータSを作る。次に、上記セルCとセパレータSを重ね合わせるときに接合する個所に、各々応力緩和層として材料10、11、12、13を塗布して重ね合わせる。これを焼成して一体焼結させる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体電解質板のグリーンシートの両面に、空気極と燃料極を配置し、燃料極上に、該燃料極の熱収縮挙動に極力近づけた多数の燃料流路柱を、両者の熱収縮挙動とは極端に違う熱収縮挙動を示す燃料極材料を第1 応力緩和層として挟んで設置すると共に、周辺部にマスクプレートを取り付けてなる燃料流路柱付きセルと、セパレータのグリーンシート上に、上記空気極の熱収縮挙動に極力近づけた多数の空気流路柱を設置すると共に、周辺部にマスクプレートを取り付けてなる空気流路柱付きセパレータとを作り、次いで、上記燃料流路柱付きセルにおける燃料流路柱上及びマスクプレート上に、これらの熱収縮挙動とは極端に違う熱収縮挙動を示す材料を各々第2 応力緩和層及び第3 応力緩和層として塗布し、又、上記空気流路柱付きセパレータにおける各空気流路柱及びマスクプレート上に、これらの熱収縮挙動とは極端に違う熱収縮挙動を示す材料を第4 応力緩和層及び第5 応力緩和層として塗布した後、上記燃料流路柱付きセルと空気流路柱付きセパレータを順次重ね合わせ、しかる後、これを焼成して一体焼結させることを特徴とする固体電解質型燃料電池の製作方法。

【請求項2】 空気流路柱付きセパレータにおけるセパレータと各空気流路柱との間に、両者の熱収縮挙動とは極端に違う熱収縮挙動を示す空気極材料を挟み込む請求項1 記載の固体電解質型燃料電池の製作方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は燃料の有する化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換させるエネルギー部門で用いる燃料電池のうち、特に固体電解質型燃料電池を一体焼結で製作するための方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】現在開発が進められている固体電解質型燃料電池には、平板型のもの、円筒型のもの等があるが、平板型のものは、図5に一例を示す如く、たとえば、イットリア安定化ジルコニア（YSZ）を適用した固体電解質板1の両面側に、空気極2と燃料極3を配置し、且つ空気極2側には、空気O<sub>2</sub> ガスを流すための空気流路を形成する空気流路柱4を配置すると共に、燃料極3側にも燃料ガスH<sub>2</sub> ガスを流すための流路形成用の燃料流路柱5を配置し、空気極2側へ空気を、又、燃料極3側へ燃料ガスを流すようにして、空気極2側での反応により生じた酸素イオンを、固体電解質板1を通して燃料極3側へ到達させるようにし、一方、燃料極3側では、上記燃料ガスH<sub>2</sub> と上記酸素イオンが反応して水H<sub>2</sub>Oが出されるようにしたものを1セルとし、かかるセルをセパレータ（インターコネクタ）6を介し多層に積層するようにしてある。

【0003】かかる平板型の固体電解質型燃料電池を組み立てて製作する場合、別々に製作された固体電解質板

1、空気極2、燃料極3、空気流路柱4、燃料流路柱5、セパレータ6の各部材を順次重ね合わせるようにする考え方が一般的で、各部材を一体焼結させて固体電解質型燃料電池を製作する考え方は現在まで採られていない。それは、固体電解質型燃料電池の場合は固体電解質板1と空気極2、燃料極3の一体焼結は可能であるが、これに空気流路柱4や燃料流路柱5を重ねて一体焼結することは応力の発生で割れが生じるため、一体焼結が困難だからである。

## 10 【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところが、固体電解質型燃料電池の製作において、各部品を1つずつ重ねて接合して行く場合は、工数が多くなると共に、ガスシール性に充分な注意が必要となる。

【0005】上記固体電解質型燃料電池は、1000℃という高温で動作するため、通常の金属では腐食してしまうので、セラミック材料が使われるが、セラミック材料は、これを焼成して緻密なものにする際には一般的に約20%（体積比で50%）の収縮（熱収縮）がある。したがって、上記熱収縮挙動の異なるセラミック材料同士を貼り合わせて一体焼結するため、図6（イ）に示す如く、熱収縮挙動の異なるセラミック材料IとIIを、焼成前のグリーン状態で貼り合わせ、これを焼成させると、図6（ロ）の如く焼成中は、材料の化学的性質、粒径分布等で異なる熱収縮挙動の差によって、一方のセラミック材料Iで矢印の如く圧縮応力が発生させるとき、他方のセラミック材料IIで矢印の如く引張応力が発生し、焼成後は、セラミック材料IとIIの界面に応力が発生してセラミック材料I、IIにクラックが生じたり、破損したりすることが確認されている。

【0006】本発明者は、かかる熱収縮挙動の異なるセラミック材料同士を貼り合わせて一体焼結させたときに、全体が破損することから、種々工夫研究を重ねた結果、該セラミック材料自体が割れたり、破損したりすることなく一体焼結させられる方法を見出した。この方法は、図7（イ）に一例を示す如く、粒径等の調整によって熱収縮挙動を極力近づけたセラミック材料IとIIの間に、応力緩和層として、上記セラミック材料I、IIの熱収縮挙動とは極端に異なる熱収縮挙動を示している割れ易い材料IIIを、焼成前の状態で挟み込み、次いで、これを焼成して一体焼結させる際に、この焼成中（図7（ロ））に上記応力緩和層としての材料IIIが割れて微少クラックが発生し応力を緩和させることによって、焼成後（図7（ハ））も、セラミック材料I、IIが破損することがないようにするものである。

【0007】そこで、本発明は、上記本発明者等の見出した異なるセラミック材料の一体焼結の方法に基づき固体電解質型燃料電池を一体焼結させて製作する方法を提供しようとするものである。

## 50 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決するために、固体電解質板のグリーンシートの両面に、空気極と燃料極を塗布し、燃料極上に、熱収縮挙動を極力近づけた多数の燃料流路柱を適宜間隔で設置すると共に固体電解質板の周辺部にマスクプレートを取り付け、且つ上記燃料極と燃料流路柱との間に、両者とは熱収縮挙動が極端に違う燃料極材料を第1応力緩和層として挟み込んでなる燃料流路柱付きのセルと、セパレータのグリーンシート上に、上記空気極とは熱収縮挙動を極力近づけた多数の空気流路柱を適宜間隔で設置すると共に、周辺部にマスクプレートを取り付けてなる空気流路柱付きのセパレータとを作り、次いで、上記セル側の燃料流路柱上には該燃料流路柱及びセパレータの熱収縮挙動とは極端に違う燃料極材料を第2応力緩和層として、又、マスクプレート上には該マスクプレートとセパレータの熱収縮挙動とは極端に違う熱収縮挙動を示す材料を第3応力緩和層として塗布すると共に、上記セパレータ側の各空気流路柱上には該空気流路柱及び空気極とは熱収縮挙動が極端に違う空気極材料を第4応力緩和層として、又、マスクプレート上には該マスクプレート及び固体電解質板とは熱収縮挙動が極端に違う材料を第5応力緩和層として塗布し、しかる後、上記燃料流路柱付きのセルと空気流路柱付きのセパレータとを重ね合わせ、次に、これを焼成し、一体焼結して製作する方法とする。

【0009】又、セパレータと空気流路柱との間に、両者とは熱収縮挙動が極端に違う空気極材料を第6応力緩和層として挟み込んで一体焼結させるようにしてもよい。

【0010】

【作用】応力緩和層として挟み込む材料は、割れ易いものであるため、焼成時の熱収縮挙動の違いから生じる材料間の応力を、応力緩和層が積極的に割れることによって緩和し、全体の破損を防止して一体焼結された固体電解質型燃料電池が製作される。

【0011】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面を参照して説明する。

【0012】図1は本発明の一実施例を示す焼結前に重ね合わせた状態を示し、又、図2と図3は図1のように重ね合わせるまでの作製手順を示すもので、図5に示した従来の固体電解質型燃料電池の場合と同様に、固体電解質板1の両側に、空気極2と燃料極3を配置し、空気極2側には、空気流路形成用の多数の空気流路柱4を、又、燃料極3側には、燃料ガスの流路形成用の多数の燃料流路柱5をそれぞれ適宜間隔で設置し、空気極2側に空気O<sub>2</sub>ガスを供給すると共に燃料極3側に燃料ガスH<sub>2</sub>ガスを供給するようにしてあるセルをセパレータ（インターコネクタ）6を介し多層に積層するようにしてある構成の固体電解質型燃料電池を、各部品を重ね合わせ

て焼成することにより一体焼結させて製作させるようにする。

【0013】以下、詳述すると、本発明の固体電解質型燃料電池の製作方法は、燃料流路柱付きのセルと空気流路柱付きのセパレータとを別々に作り、これを重ね合わせて焼成し、一体焼結する。

【0014】先ず、図2に示す如く、イットリア安定化ジルコニア（YSZ）等を用いている固体電解質板1のグリーンシートに、ランタンマンガナイト、ランタンコバルタイト等を用いた空気極2をスクリーン印刷法で印刷して塗布する（図2（イ））と共に、NiO-YSZサーメットを用いた燃料極3を同じくスクリーン印刷法で印刷して塗布し（図2（ロ））、上記燃料極3上に、たとえば、該燃料極と同じ材料であるが、粒径の調整等で燃料極3の熱収縮挙動とは極端に違う熱収縮挙動を示すようにした燃料極材料9を第1応力緩和層としてスクリーン印刷法で適宜間隔に塗布し（図2（ハ））、その上に燃料極3と同じ材料で粒径等の調整により熱収縮挙動を極力近づけた燃料流路柱5を設置し（図2（ニ））、更に、内部マニホールド型の場合には固体電解質板1の周辺部にマニホールド14を設け（図2（ホ））た後、周辺部に固体電解質板1と同じ材料のマスクプレート7を取り付け、燃料流路柱5付きのセルCを作る（図2（ヘ））。

【0015】一方、図3に示す如く、ランタンクロマイトを素材とするセパレータ6のグリーンシート上に、空気極2と同じ材料で粒径等の調整により空気極2の熱収縮挙動に極力近づけた多数の空気流路柱4を適宜間隔に設置し（図3（イ））、次いで、内部マニホールド型の場合はセパレータ6の周辺部にマニホールド14を設け（図3（ロ））た後、周辺部にセパレータ6と同じ材料のマスクプレート8を取り付け、空気流路柱4付きのセパレータSを作る（図3（ハ））。

【0016】上記した図2の要領で燃料流路柱付きセルCを作り、図3の要領で空気流路柱付きセパレータSを作ると、次に、上記セルCにおける各燃料流路柱5上に、たとえば、該燃料流路柱5と同じ材料であるが、粒径等の調整で該燃料極流路柱5及びセパレータ6の熱収縮挙動とは極端に違う熱収縮挙動を示すようにした燃料極材料10を第2応力緩和層として塗布すると共に、マスクプレート7上に、たとえば、固体電解質板1やセパレータ6等と同じ材料であるが粒径等の調整によってセパレータ6及びマスクプレート7の熱収縮挙動とは極端に違う熱収縮挙動を示すようにした材料11を第3応力緩和層として塗布し、一方、上記空気流路柱付きセパレータSにおける各空気流路柱4上には、該空気流路柱4やセパレータ6と同じ材料であるが粒径等の調整によって空気流路柱4及び空気極2の熱収縮挙動とは極端に違う熱収縮挙動を示すようにした空気極材料12を第4応力緩和層として塗布すると共に、マスクプレート8上

5

に、上記第3応力緩和層としての材料11と同じ素材でマスクプレート8及び固体電解質板1の熱収縮挙動とは極端に違う熱収縮挙動を示すようにした材料13を第5応力緩和層として塗布する。

【0017】次いで、図1に示すように、燃料流路柱付きセルCと空気流路柱付きセバレータSとを順次重ね合わせ、セバレータ6と各燃料流路柱5、マスクプレート7との間に第2、第3の応力緩和層が挟み込まれ、又、空気極2と各空気流路柱4との間及び固体電解質板1とマスクプレート8との間に第4及び第5の応力緩和層が挟み込まれている状態にする。

【0018】焼成前に、上記のように重ね合わせると、空气中で1300℃～1400℃で焼成し、セルCとセバレータSを一体焼結させる。

【0019】上記焼成中は、各部材同士の界面に熱収縮挙動の違いによる応力が発生するが、応力緩和層として介在させた燃料極材料9、10、空気極材料12、材料11、13が熱収縮挙動の大きな違いから割れ易いため、これらの各材料のみが割れることによって応力を緩和することができ、固体電解質型燃料電池を構成する各部材に割れを生じさせることなく、一体焼結させることができる。

【0020】上記において、熱収縮挙動を極力近づける場合の熱収縮の違いは1%以内のものとし、又、応力緩和層は、熱収縮挙動を1%以内とした各部材とは5%～20%もの熱収縮挙動に差があるものとし、焼成時に、応力緩和層の部分のみに微小なクラック等が生じて応力を緩和し、全体の破損が防止されるようにする。なお、応力緩和層として用いる材料としては、化学組成の異なるものや、化学組成は同じであるが粒径等の調整によって熱収縮挙動を変えたものを用いる。

【0021】次に、図4は本発明の他の実施例を示すもので、図1に示す空気流路柱付きセバレータSの構成に代えて、セバレータ6上に、第6応力緩和層として空気極材料15を塗布して、その上に空気流路柱4を設置して、各部材間にすべて応力緩和層を設けたものである。

【0022】この実施例によっても図1の場合と同様に全体に割れや破損を生じさせることなく一体焼結で固体電解質型燃料電池を製作することができる。

【0023】なお、上記の各実施例においては、固体電解質板1の両面に空気極2と燃料極3を配置し、該空気極2と空気流路柱4との間と、燃料極3と燃料流路柱5との間に応力緩和層として割れ易い材料12、9を挟み込んでいるが、この場合は、空気極2及び燃料極3は薄いので、バッファ層として機能させることができ、したがって、固体電解質板1と空気流路柱4及び燃料流路柱5との接合において、上記空気極2及び燃料極3をバッファ層として用いることができるからである。この場合に、空気極2や燃料極3に割れが入ることがあるが、電

6

極はもともと多孔質であるから、割れが入っても問題はない。

【0024】

【発明の効果】以上述べた如く、本発明によれば、固体電解質型燃料電池を、割れを生じさせたり、破損させたりすることなく一体焼結で製作することができるので、製作工数の低減、ガスシール性の向上が図れると共に、接触抵抗低減による性能向上と部材同士の界面反応阻止による長寿命化が図れる、という優れた効果を奏し得る。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例を示す焼成前の断面図である。

【図2】図1の燃料流路柱付きセルを作る工程を示すもので、(イ)は空気極の塗布、(ロ)は燃料極の塗布、(ハ)は第2応力緩和層の塗布、(ニ)は燃料流路柱の設置、(ホ)はマニホールドの形成、(ヘ)はマスクプレートの取り付けの工程である。

【図3】図1の空気流路柱付きセバレータを作る工程を示すもので、(イ)は空気流路柱の設置、(ロ)はマニホールドの形成、(ハ)はマスクプレートの取り付けの工程である。

【図4】本発明の他の実施例を示す焼成前の断面図である。

【図5】従来の固体電解質型燃料電池の概略断面図である。

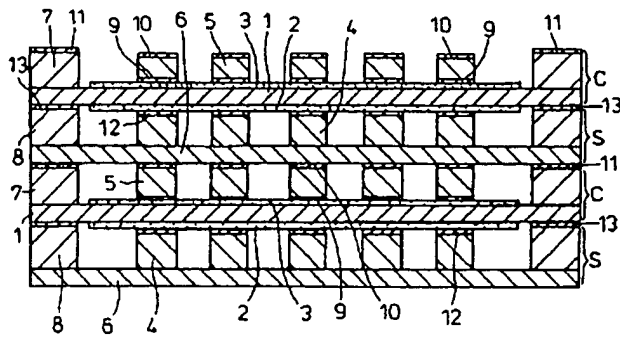
【図6】セラミック材料を貼り合わせて焼成するとき生じる熱収縮状態を示すもので、(イ)は焼成前、(ロ)は焼成中である。

【図7】本発明の基本となるセラミック材料間に応力緩和層を挟み込んで焼成させたときの収縮状況を示すもので、(イ)は焼成前、(ロ)は焼成中、(ハ)は焼成後である。

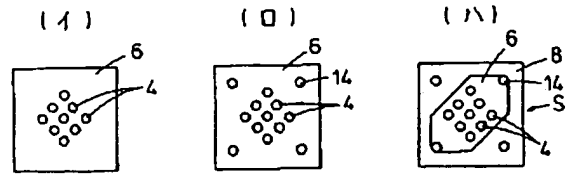
【符号の説明】

- 1 固体電解質板
- 2 空気極
- 3 燃料極
- 4 空気流路柱
- 5 燃料流路柱
- 6 セバレータ
- 7, 8 マスクプレート
- 9 燃料極材料(第1応力緩和層)
- 10 燃料極材料(第2応力緩和層)
- 11 材料(第3応力緩和層)
- 12 空気極材料(第4応力緩和層)
- 13 材料(第5応力緩和層)
- 15 空気極材料(第6応力緩和層)
- C 燃料流路柱付きセル
- S 空気流路柱付きセバレータ

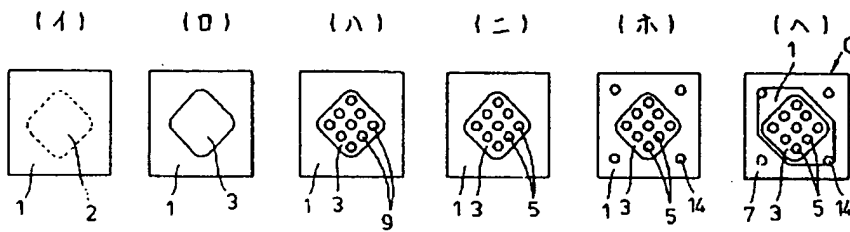
【図1】



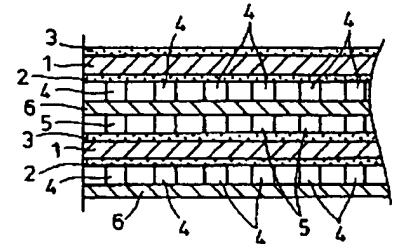
【図3】



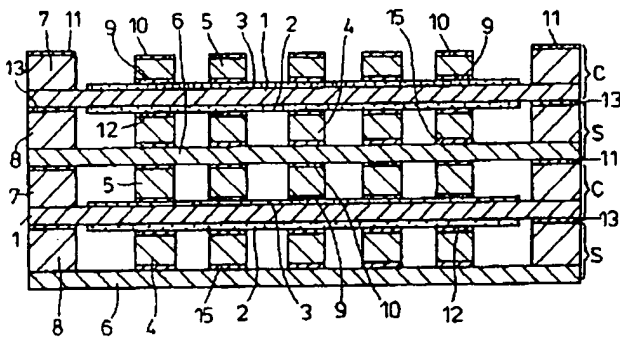
【図2】



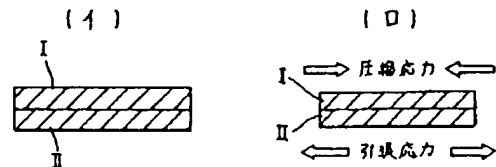
【図5】



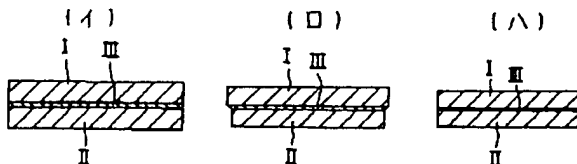
【図4】



【図6】



【図7】





## DialogIP

---

### MANUFACTURE OF SOLID ELECTROLYTIC FUEL CELL

Publication Number: 06-068885 (JP 6068885 A) , March 11, 1994

#### Inventors:

- KUBO MASAKAZU
- KAMATA HIROYUKI
- HOSAKA AKIO

#### Applicants

- ISHIKAWAJIMA HARIMA HEAVY IND CO LTD (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

Application Number: 04-244006 (JP 92244006) , August 21, 1992

#### International Class (IPC Edition 5):

- H01M-008/02
- H01M-008/12

#### JAPIO Class:

- 42.9 (ELECTRONICS--- Other)
- 35.0 (NEW ENERGY SOURCES--- General)

#### JAPIO Keywords:

- R031 (METALS--- Powder Metallurgy)

#### Abstract:

PURPOSE: To manufacture a solid electrolytic fuel cell which does not cause crack or destruction by baking and sintering it in an integrated manner.

CONSTITUTION: An air electrode 2 and a fuel electrode 3 are applied to the both surfaces of a solid electrolytic plate 1 by printing. A fuel channel column 5 is provided on a material 9 serving as a first stress alleviation layer, which is applied on the fuel electrode 3 at a fixed interval, while a mask plate 7 is mounted on the peripheral part, to form a cell C provided with a fuel channel column. An air channel column 4 is provided on a separator 6, and a mask plate 8 is mounted on the peripheral part, to form a separator S provided with an air channel. Materials 10, 11, 12, 13 are applied to a connection point where the cell C and the separator S are superimposed on one another, as stress alleviation layers. This is then baked and is sintered in an integrated manner. (From: *Patent Abstracts of Japan*, Section: E, Section No. 1560, Vol. 18, No. 308, Pg. 137, June 13, 1994 )

#### JAPIO

© 2001 Japan Patent Information Organization. All rights reserved.  
Dialog® File Number 347 Accession Number 4424985

